

PRODUCTION OF ALKYLENE GLYCOL

Patent Number: JP2188541
Publication date: 1990-07-24
Inventor(s): HONDA KIMIAKI
Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP2188541
Application Number: JP19890007253 19890113
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C31/20; B01J31/26; C07C29/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the objective compound in high yield in a short time while suppressing the by-production of polyalkylene glycol by reacting an alkylene carbonate with water in the presence of a composite catalyst composed of a Lewis acid and a nitrogen-containing organic base.

CONSTITUTION:An alkylene glycol (e.g. ethylene glycol or propylene glycol) useful in the fields of fiber, film, unsaturated polyester resin, etc., can be produced in high yield without by-producing polyalkylene glycol while completing the reaction in a short time by reacting an alkylene carbonate (e.g. ethylene carbonate or propylene carbonate) with water at 20-200 deg.C in the presence of a composite catalyst consisting of a Lewis acid (e.g. ZnCl₂, MgCl₂ or ZnBr₂) and a nitrogen-containing organic base (e.g. tri-n-butylamine, triethylamine or pyridine). The above catalyst has remarkably excellent catalytic activity compared with the separate use of each component.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

10

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-188541

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)7月24日
 C 07 C 31/20 Z 8827-4H
 B 01 J 31/26 Z 8017-4G
 C 07 C 29/10 8827-4H
 31/20 A 8827-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルキレングリコールの製造方法

⑯ 特 願 平1-7253

⑰ 出 願 平1(1989)1月13日

⑱ 発 明 者 本 田 公 映 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

お よ び

[発明が解決しようとする課題]

1. 発明の名称

アルキレングリコールの製造方法

アルキレングリコールの製造方法は、アルキレンオキサイドの水和反応による方法が従来より良く知られている。

2. 特許請求の範囲

ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の存在下、アルキレンカーボネートと水とを反応させることを特徴とするアルキレングリコールの製造方法。

この場合、アルキレンオキサイドに対して10～20モルの大過剰の水を用いて、触媒の存在又は不存在下で反応が行なわれている。これらの従来の方法は反応生成物中にモノグリコールのほかジグリコール、トリグリコール等のポリアルキレングリコール類の副生が避けられない。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、アルキレンカーボネートと水とを反応せしめてアルキレングリコールを製造する方法に関する。

また、モノアルキレングリコールの所定の収量を得るためには大過剰の水を用いねばならず通常は、10～20%程度の水溶液として得られ反応終了後、大過剰の水を分離するのに多大のエネルギーおよび煩雑な装置を必要とする。

さらに詳しくは、ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の存在下、アルキレンカーボネートと水とを反応せしめてモノアルキレングリコールを高収率で得るモノアルキレングリコールの製造方法に関する。

アルキレングリコールの別の製造方法として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類を加水分解すると、エチレングリコール、

[従来技術]

プロピレングリコール、ブチレングリコール等のそれぞれ対応するアルキレングリコール類が生成するが、この反応は苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、炭酸カリ、重炭酸カリ等の無機アルカリ類や硫酸、塩酸等の鉱酸類によって促進されることが知られている。

その他にも、たとえば、第4ホスホニウム塩を用いる方法(特公昭57-58328)、活性アルミナを用いる方法(特公昭60-58897、特公昭60-55042)モリブデン化合物を用いる方法(特公昭60-58895)、タングステン化合物を用いる方法(特公昭60-58896)等が知られている。

しかし、これらの触媒用いる方法では以下のようない点がある。

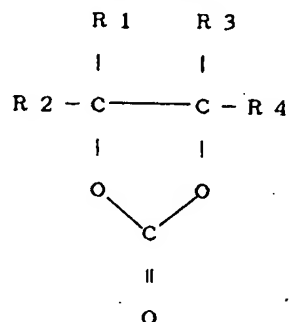
- ① 反応速度が遅い
- ② 触媒が高価
- ③ 取り扱いが難しい
- ④ 重合物が生成する

あるいは

である。

以下に、本発明のアルキレングリコールの製造方法について詳細に説明する。

アルキレンカーボネートとしては一般式



(ただしR1、R2、R3、R4は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を示す)

で表わされるものが使用でき具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が使用できる。

エチレンカーボネートは沸点100℃(100 mmHg)、融点39℃の無色、無臭の結晶であ

⑤ 温和な条件で反応を実施すれば未反応のアルキレンカーボネートが生成物と共沸混合物を形成し、分離が困難である。

という問題がある。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、アルキレンカーボネートと水とを反応させるにあたり触媒としてルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒を用いることによりポリアルキレングリコールを副生せず、短時間で反応を完結させ高収率でモノアルキレングリコールを得られること、又この複合触媒はルイス酸あるいは含窒素有機塩基をそれぞれ単独に用いた場合よりもはるかに優れた触媒活性を有していることを見出し本発明を完成することに至ったものである。

[発明の構成]

既ち、本発明は、

「ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の存在下、アルキレンカーボネートと水とを反応させることを特徴とするアルキレングリコールの製造方法」

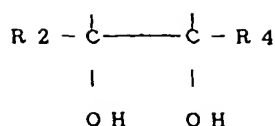
り工業的にはエチレンオキシドと二酸化炭素とを触媒存在下、高温高压で合成している。

プロピレンカーボネートは沸点241.7℃、融点-49.2℃の腐食性、吸湿の少ない無色、無臭の液体であり、工業的には、プロピレンオキシドと二酸化炭素とを、触媒存在下、高温高压で反応させることにより合成されている。

これら、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートは高分子製品のナイロン、ポリアクリルニトリル、セルロース系樹脂、ビスフェノール系などへの溶解性が大きく、また可塑剤との相溶性がよく、一般溶剤とよく混合されるので溶剤としての使用分野が大きい。また、中間原料としてカーバメート生成、ヒドロキシプロピル化剤、エステル交換等により医薬、農薬、界面活性剤などの原料としても広く使用されている。

本発明方法において製造されるアルキレングリコールは、一般式





(ただしR 1、R 2、R 3、R 4は水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を示す)

で表わされるものである。

アルキレングリコールとして、エチレングリコールを製造したい場合には、アルキレンカーボネートとしてエチレンカーボネートを使用し、プロピレングリコールを製造したい場合にはアルキレンカーボネートとしてプロピレンカーボネートを使用すると良い。

製造されるアルキレングリコールの用途は例えば昭和62年度国内需要実績では、エチレングリコールの場合、繊維・フィルム関係で国内需要の約6割を占めており、残りは不凍液、不飽和ポリエステル樹脂・アルキド樹脂関係その他であり、プロピレングリコールの場合、工業用グレードでは不飽和ポリエステル樹脂関係その他であり、局

ルに管理する必要はない。

このルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の使用量が、多い程反応は促進される。

しかし当然のこと乍ら、触媒のもたらす効果には自ら限度があり、余り多量に用いても必ずしもその量に比例した効果は得られない。

したがって、実際的には0.05%乃至反応液に対する飽和量、好ましくは0.5乃至10wt%の範囲で用いられる。

また、この複合触媒はあらかじめ反応系外で少量の原料を用いてあるいは用いないでルイス酸と含窒素有機塩基を混合して調整し、これを反応系に添加してもよく、又それぞれを別個に反応系に添加して反応系内で複合触媒を調整してもよい。

原料アルキレンカーボネートに対する水の量は化学量論的な量まで減らすことが可能であり、又反応形式によってはそれ以下でも良いが、実用的見地からは、化学量論量より若干過剰の1.01~2.5倍モル程度用いることが好ましい。

これは、原料のアルキレンカーボネートと生成

食用グレードでは、歯みがき・化粧品・医療・タバコ・食品・香料その他である。

反応原料としての水は、あらゆる水が使用でき、特に新鮮な水、イオン交換水、水蒸気の凝縮水等を使用することができる。

又、本発明に用いられるルイス酸としては亜鉛、鉄、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモン、マグネシウム等のハロゲン化物が挙げられ、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

また、含窒素有機塩基としては既ね炭素数1~20の1級、2級、3級脂肪族アミン、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン及びそれらの誘導体キシリジン及びそれらの誘導体の如き芳香族アミン、ピリジン、キノリン、アクリジン、ピラジン、ヒリミジン、ピロール、モルホリン及びそれらの誘導体の如き含窒素複素環状化合物などを挙げる事ができる。

このルイス酸と窒素有機塩基からなる複合触媒のルイス酸及び含窒素有機塩基のモル比率はほぼ等モル付近が好ましいが、必ずしも厳密に等モ

物のアルキレングリコールが共沸するため原料のアルキレンカーボネートが未反応で存在すると精製時に困難を生じることがあるためである

しかし、これらの量については必ずしも厳密な制限はない。

反応温度は原料カーボネート種類、触媒の種類、反応当初の反応液組成等により異なり、一律には規定し得ないが、一般に100~300℃、好ましくは120~200℃の範囲にて行われ、高温程高い反応速度が得られる。

なお、反応液組成によっては、常圧、(大気圧開放下)では所望の温度以下で沸点に達し、所期の反応速度が得られないことがあるが、このような場合、融当な溶媒を用いて沸点の上昇を図ったり、適当なガスを系内に導入して加圧する等の措置が図られる。

使用すべき溶媒としては、反応条件下に安定で、原料や触媒などの反応混合物や生成物と反応したり、分解したりしないものであることは勿論であるが、反応混合物と親和性があり、適当な沸点を

有するものであれば原則的には任意である。

反応生成物であるアルキレングリコールを溶媒として用いてもよい。

この場合、精製時に溶媒と分離する必要がない。

また、ガスについても不活性ガスであれば特に制限はないが、反応の進行に伴って炭酸ガスが発生するため、これを系内に蓄積し、必要に応じて外部より補充して加圧することが望ましい。

この場合、圧力は、水が液相を保つよう0～30 kg/cm² Gの範囲で行うことが望ましい。

本発明により得られた反応混合物は場合によっては、そのまま、または逡過、遠心分離等により触媒を分離するかまたは化学的に不活性化（分離を含む）した後蒸留操作等により高純度の目的とするジアルキル炭酸エステルを容易に得ることができる。

回収された未反応原料及び分離された触媒は循環使用できることは言うまでもない。

なお、このルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の詳細な機能は明らかではないが、ルイ

ス酸と含窒素有機塩基の塩が活性を有するものと推定され、それぞれのルイス酸及び含窒素有機塩基の単独のものよりはるかに優れた触媒活性を有している。

本発明の方法は液相条件下に行われるが、反応様式については特別な制限はなく、例えば、回分式、半連続式、連続式等、いずれの方法でも良い。

以下本発明の方法について代表的な反応の例を示し更に具体的に説明するが、これらは説明のための単なる例示であり、本発明はこれらの例によって何ら制限されないことは言うまでもない。

もちろん必要に応じて反応器内の圧力を適宜調整することは別段差支えなく、また、反応中必ずしも常に一定圧を保つ必要もない。

また、反応器等の材質としては、ルイス酸が水存在下では腐食性を有することが多いので、工業化の際には使用を予定している材質の耐食試験を行なう必要がある。

たとえば、SUS、チタン、ハステロイ等の材質を用いる場合が多い。

〔実施例1〕

温度計、圧力計、攪拌器を備えた内容積1ℓのステンレス製オートクレーブにプロピレンカーボネート204.0g、水180g、触媒として塩化亜鉛を総仕込み量に対して1重量％、トリノルマルブチルアミンを総仕込み量に対して0.4重量％仕込んだ。

これを電気炉で150℃に加熱しその温度を保った。

反応器内圧力は5～10 kg/cm² Gに保ちつつ反応させた。

反応は1時間で終了した。反応終了後オートクレーブを100℃以下まで空冷し、その後は氷浴中で冷却して内容物を分析した。

反応成績は、プロピレンカーボネートの転化率100％、プロピレングリコールへの選択率99.9％であった。

〔実施例2～9〕

実施例1と同様の方法で行なった結果を表1に示す。

表 1

実施例 番号	仕込み重量 (g)			触媒 (重量%)				反応成績 (%)	
	PLC	H ₂ O	PG	ルイス酸	添加量	有機塩基	添加量	転化率	選択率
2	204	72	0	ZnCl ₂	1.0	TNBA	0.4	100	99.9
3	51	45	459	ZnCl ₂	1.0	TNBA	0.4	100	99.9
4	204	72	0	HgCl ₂	1.0	TNBA	0.4	99.5	99.9
5	204	72	0	ZnBr ₂	1.0	TNBA	0.4	99.3	99.9
6	204	72	0	ZnI ₂	1.0	TNBA	0.4	100	99.9
7	204	72	0	ZnCl ₂	1.0	TNBA	0.4	95	99.0
8	204	72	0	ZnCl ₂	1.0	TEA	0.4	100	99.9
9	204	72	0	ZnCl ₂	1.0	ビリジン	0.4	98.5	99.9
比較例									
1	204	72	0	なし	—	TNBA	1.0	92.7	99.9
2	204	180	0	なし	—	TNBA	0.4	86.8	99.9
3	204	180	0	ZnCl ₂	1.0	なし	—		

注：①上記表1中の略号は以下の通りである。

PLC：プロピレンカーボネート

H₂O：水

PG：プロピレングリコール

TNBA：トリルヌルアチルアミン

TEA：トリエチルアミン

②反応条件は以下に統一

温度：150℃

圧力：15～20Kg/Cm²・G

時間：Hour

〔比較例1～3〕

触媒をルイス酸もしくはアミンのどちらかしか加えなかった場合について、実施例1と同様の方法で行なった結果について示す。

〔実施例10〕

プロピレンカーボネートの代わりにエチレンカーボネート176gを仕込んだ以外は実施例1と同様の操作を行なった。

反応成績は、エチレンカーボネートの転化率100%エチレングリコールへの選択率99%であった。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

手続補正書（自発）

平成1年3月24日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第7253号

2. 発明の名称

アルキレングリコールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 児島 章郎

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書の第4ページ1行目

「・・・実施すれば未反応・・・」

を

「・・・実施すれば原料のアルキレンカーボネートが一部未反応となる。未反応・・・」

に修正する。

(2) 明細書の第6ページ最下の化学式の一部

「R 1 R 2

| |

」を削除する。

(3) 明細書の第7ページ最上の化学式の一部

「R 2 - C ——— C - R 4

| |

O H O H 」

を

「 R 1 R 2

| |

R 3 - C ——— C - R 4

| |

O H O H 」

に修正する。

(4) 明細書の第11ページ下から6行目

「・・・ジアルキル炭酸エステル・・・」

を

「・・・アルキレングリコール・・・」

に修正する。

(5) 明細書の第14ページの表 1 中の実施例 7

のルイス酸の種類「ZnCl₂」を「FeCl₃」

に修正する。

(6) 明細書の第14ページの表 1 中の比較例 3

の転化率の余白部分に数値「97.3」を挿入する。

(7) 明細書の第14ページの表 1 中の比較例 3

の選択率の余白部分に数値98.5を挿入する。

(8) 明細書の第14ページの表 1 中の比較例 1

および2の選択率の数値99.9を99.5に修正する。

(9) 明細書の第14ページの表 1 の下部の注書

きの最下行「時間: H o u r」を

「時間: 4 H r」に修正する。(以下余白)